

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245004

研究課題名（和文） 雰囲気制御時間分解表面内殻分光法の開発と動的表面プロセスへの展開

研究課題名（英文） Development of Time-Resolved Ambient-Pressure Surface Core-Level Spectroscopy and its Application to Surface Dynamic Processes

研究代表者

近藤 寛 (KONDOH HIROSHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：80302800

研究成果の概要（和文）：大気圧に近いガス雰囲気下で固体表面や吸着した化学種からの光電子を調べることができる準大気圧 X 線光電子分光装置を開発した。この装置を用いて、光触媒表面の形成反応や固体表面における触媒反応のような動的過程をリアルタイムで調べることに本手法を応用した。その結果、本手法の適用によって初めて観測できる表面反応過程をとらえることができ、それに基づいて、これらの表面反応過程のメカニズムをより深く理解することができるようになった。

研究成果の概要（英文）： We have developed a near ambient-pressure x-ray photoelectron spectroscopy system with which we can measure photoelectron spectra for adsorbed species as well as sample surfaces under near ambient pressure conditions. We applied this technique to real-time tracing of dynamic processes such as formation reactions of photocatalyst surfaces and catalytic reactions at solid surfaces. The application of this technique enabled us to detect several surface reaction processes that have never been observed. Based on the observations, we successfully gained deeper insight into the mechanisms of the surface reactions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	31,400,000	9,420,000	40,820,000
2009年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2010年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	39,400,000	11,820,000	51,220,000

研究分野：基礎化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：化学反応、表面・界面

1. 研究開始当初の背景

(1) これまでの固体表面の研究： 固体表面に関わる研究手法はこの 30 年あまりで大きく発達し、固体表面がどのような構造をし、そこへ飛来した原子もしくは分子が表面の、どこに、どのように吸着するかは、回折法や内殻分光、走査型プローブ顕微鏡などによって詳細に分かるようになった。また、そのような表面や吸着種がどのような電子状態を示すかも光電子分光などの測定によってよく理解されている。さらには、密度汎関数法に基づく計算によって表面構造をかなりの確度で推定できるようになってきている。このような“静的な”表面の幾何構造および電子構造の研究はある種の成熟期に達しているように見える。その一方で、表面における“動的な”過程、例えば、表面化学反応は、様々な固体表面物性の鍵になるものでもなく、これまでの研究は極めて限定的なアプローチを余儀なくされてきた。その一つの理由がガス存在下での測定に難があることが挙げられる。ガスを導入しながらの測定が難しく、測定にも時間を要するので、反応種を低温であらかじめ吸着させておいて昇温し、途中で昇温を一旦止めてデータを取得する方法がよくとられてきた。このような点を克服し、触媒反応が進行する様子をリアルタイムで追跡できるような手法が開発されれば、反応メカニズムの解明に大いに寄与するはずである。

(2) これまでの我々のアプローチ： これまで、このような観点に立って、我々は内殻分光の一つである吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)を高度化して、1 スペクトル当たり秒オーダーで測定できる波長分散型 NEXAFS 法を開発し、これを表面反応のリアルタイム追跡に応用する研究を行ってきた。このようなアプローチによって、進行する表面反応のキネティクスを詳細に調べ、その反応メカニズムを明らかにできることを実証した。しかし、これらの研究は、電子を分析する測定上の特徴のため、高真空下で進む表面反応しか対象にすることができなかった。

(3) 当初の課題： 一方、大気圧に近い圧力領域では、超高真空装置を用いて行う 10^{-6} Torr 以下のガス雰囲気下での挙動と全く異なる場合があることが報告されている。これらのことから、超高真空から大気圧近い圧力領域までの広い圧力領域で表面プロセスを扱うことができ、表面反応のキネティクスを調べることができる内殻分光装置の開発が表面反応を初めとする表面動的プロセスの理解に必要不可欠な状況にあった。

2. 研究の目的

そこで、本研究では差動排気型電子エネルギー分析器を備えた反応解析装置によって大気圧近い圧力下で進行する触媒反応をリアルタイムで解析することを可能にするガス雰囲気制御時間分解内殻分光装置の開発を行う。この装置を用いて、触媒反応などに関わる重要な表面プロセスを広い圧力領域に渡って解析することに応用し、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 装置の製作： 本研究の中核になるのが、差動排気系を備えた電子エネルギー分析器である。2 段の差動排気系を持つ電子エネルギー分析器を購入し、この自作の差動排気システムに組み込むことによってシステムを構築した。測定時の最高圧力の目標を 1 Torr とした。触媒反応をオペランドで観測するためには、試料調製が重要である。そのための準備室を用意し、調製後、試料ホルダーを移送ロッドで真空内を測定室に移送できるようにした。また、測定中の試料の温度制御も重要な点であり、PBN ヒーターと熱電対を内蔵した試料ホルダー受けにホルダーを装着して温度制御をすることにした。さらに、反応ガスおよび触媒によって生成したガスを

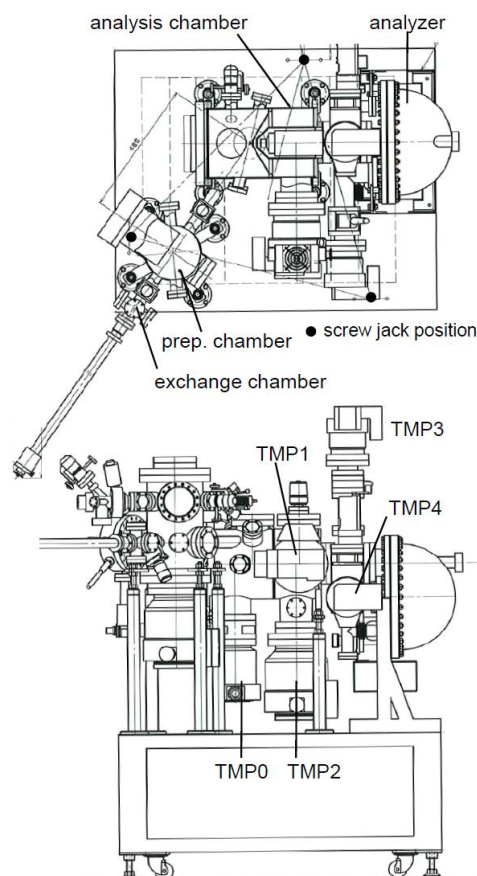


図 1：製作した装置の構成図

オンラインでモニターできるように、電子エネルギー分析器の差動排気系の1段目に独立の差動排気系を備えた四重極質量分析計(Q-Mass)を取り付けることにした。全体のシステムを一つの架台にのせ、複数のビームラインに移動して使用することができるように可搬型とし、3本の油圧式ジャッキと位置調整器によって、チェンバーの位置合わせが容易にできる機能を付与した。図1に製作した装置の構成図を示す。

さらに時間分解測定に対応するために、ナノ秒のパルスレーザーと同期したゲート検出システムを構築した。検出器のプリアンプからのパルス電圧信号を光信号に変換するオプティカルレシーバーに外部からゲート信号を入れ、ゲートが開いたときだけ信号を送るゲートエレクトロニクスを組み込んだ。これによって、パルスレーザー照射をトリガーとした時間分解測定も可能になる。測定ダイアグラムを図2に示す。

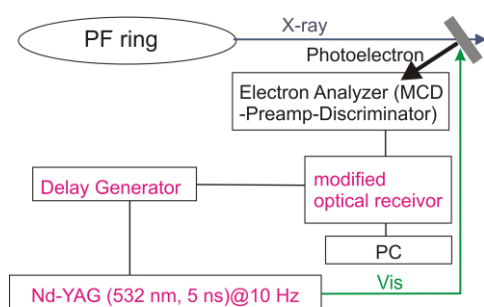


図2：時間分解測定のダイアグラム

(2) 表面過程解析への応用： 製作した装置を用いて、幾つかの表面過程の解析を行った。特に、大気圧近い圧力でないと進行しない表面過程に注目し、そのような過程が実際に進行している表面を *in-situ* で観測し、そのメカニズムに関する知見を得た。実際に解析を行った表面過程は次の3つである。

- ① 銀表面における酸素によるエチレンのエポキシ化反応
- ② パラジウム表面における準大気圧雰囲気下でのCO酸化反応
- ③ 二酸化チタンの高温アンモニア雰囲気処理による窒素ドーピング過程

装置の設計・開発のための情報を集めるために、米国ローレンスバークレー国立研究所の放射光施設 Advanced Light Source (ALS) の AP-XPS ステーション beamline 9.3.2 でも実験を行った。実際に実験を行った表面過程は次の通りである。

- ④ 白金表面における準大気圧雰囲気下でのCO酸化反応
- ⑤ 準大気圧 NO 雰囲気下での Pt 表面へのNO吸着

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果： 本研究課題で開発した装置は当初目標としていたとおり、1 Torrまでの圧力雰囲気下に置かれた試料からのX線光電子スペクトルを十分なS/N比で測定でき、時間分解測定にも対応できることを確認した。この装置を使って実際の大气圧近い圧力下で進行する表面過程の解析を行った結果、以下のような新しい事実を発見した。

- ① 化学原料として重要なエチレンオキシドの生産には銀触媒が用いられている。銀表面における酸素によるエチレンのエポキシ化反応を幾つかの条件で進行させながら反応の最適条件を探索したところ、工業生産における反応条件に近いところで最適条件が見いだされた。最適条件での表面観測によって、エチレンのエポキシ化に活性な酸素は、これまで考えられていなかった求電子性の分子状酸素である可能性が見いだされた。
- ② パラジウムは自動車排気ガス触媒として広く用いられ、CO酸化反応等を通して、有毒な排気ガスを無害なものに変換している。パラジウム表面におけるCO酸化反応は金属状態のパラジウム表面で反応が進んでいると考えられてきたが、大気圧に近い圧力雰囲気下では表面が酸化されている可能性が高い。そこで、本手法を用いて、CO酸化反応進行中の表面をXPSで調べた。その結果、触媒活性が高いのは、金属パラジウムでもバルク酸化物でもなく、図3に示すように、サブサーフェスに酸素が入った表面酸化物であることが明らかになった。

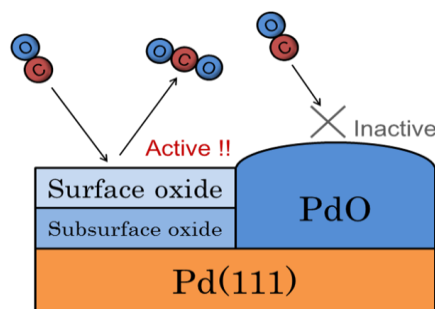


図3：パラジウム上CO酸化反応のモデル

- ③ 光触媒として広く用いられている二酸化チタンTiO₂にアンモニア処理によって窒素ドーピングを行うと、可視光応答性が生じることが知られている。この高圧アンモニア処理過程におけるドーピング過程を調べるために本手法による測定を行った。その結果、窒素ドーピングは400℃以上で起こり、ドーピング開始時には、原子状炭素の表面偏析とTi³⁺の消失が急速にみられる。格子内部での拡散が活発になる温

度で窒素原子の格子内への導入が起こり始めると考えられる。さらに、窒素ドーピングの量が増加するにつれて価電子帯の上端に窒素原子由来の新たな状態密度が生じ、これが可視光応答性の起源になることがわかった。

- ④ 白金はパラジウムと同様に排気ガス触媒としてよく用いられる金属である。白金表面におけるCO酸化反応について、反応ガス圧力が大気圧に近いときの白金表面状態について調べたところ、Pt(110)面では金属状態が活性であるのに対し、Pt(111)では表面酸化物が活性であることがわかった。
- ⑤ 白金表面に一酸化窒素 NO を大気圧に近い条件で導入すると、通常は解離しないNOが解離を起こし、生成した原子状酸素によって図4のように白金酸化物のドメインが生成することがわかった。

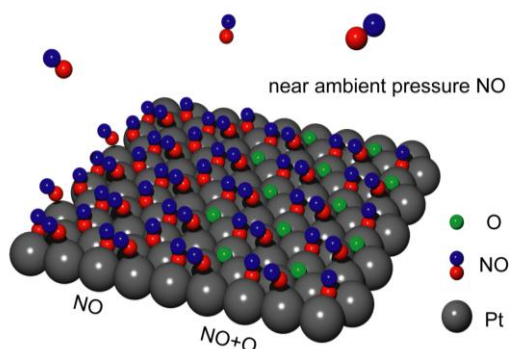


図4 準大気圧下のNO/Pt(111)のモデル。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけ：本研究課題によって、国内外でも類を見ないユニークな装置を開発することができた。本手法の応用研究では、解析したいずれの表面過程に対しても、本手法の適用によって初めて観測できる現象をとらえることができ、それに基づいて、これらの過程のメカニズムをより深く理解することができることを実証した。

(3) 今後の展望：このようなアプローチの開発は、今後、実触媒の作動環境下の現場観測（オペランド観測）を行う基本技術の一つとして、幅広い応用への展開が期待できる。このような展開によって、これまで、限定的な条件での現象の理解にとどまっていた表面科学的研究を実用触媒反応の真の姿を捉える強力なアプローチへと発展させられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① 近藤 寛 Ambient Pressure XPS による準大気圧下の表面観測、触媒学会誌、査読有、**53**巻3号、2011、183-189.
- ② 近藤 寛 解き明かされる触媒表面の姿—大気圧下測定で見えてくる反応条件下の触媒表面、化学 査読無、65巻7号、2010、74-75.
- ③ 近藤 寛、In-situ XPS/NEXAFS で見る表面反応、PETROTECH (石油学会誌)、査読無、33巻4号、2010、289-293.
- ④ Toru Shimada, Bongjin Mun, Ikuyo Nakai, Atsushi Banno, Hiroshi Abe, Toshiaki Ohta, Yasuhiro Iwasawa, and Hiroshi Kondoh, “Irreversible Change in the NO Adsorption State On Pt(111) Under High-Pressure Studied by AP-XPS, NEXAFS and STM”, *J. Phys. Chem. C*. 査読有 Vol. 114、2010、17030-17035.
- ⑤ Jen-Yang Chung, Funda Aksoy, Michael Grass, Hiroshi Kondoh, Phil Ross Jr., Zhi Liu, Bongjin Simon Mun, “In-situ Study of the Catalytic Oxidation of CO on a Pt(110) Surface Using Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy”, *Surf. Sci. Lett.*, 査読有、Vol. 603、2009、L35-L38.

[学会発表] (計14件)

- ① 紋谷祐爾・吉田真明・小宇佐友香・原田大雅・豊島遼・阿部 仁・雨宮健太・間瀬一彦・近藤 寛、Ambient Pressure XPSを用いた窒素ドーピング酸化チタン光触媒の生成過程についての研究、日本化学会第91春季年会、2011年3月26日、神奈川大学(横浜)
- ② 豊島遼・吉田真明・紋谷祐爾・小宇佐友香・原田大雅・阿部 仁・雨宮健太・近藤 寛、Ambient Pressure XPSを用いたPd(111)表面上でのCO酸化反応の研究、日本化学会第91春季年会、2011年3月26日、神奈川大学(横浜)
- ③ 近藤 寛、X線で表面反応を観る—不均一触媒反応の理解を目指して—、日本表面科学会東北支部講演会、2011年3月9日、東北大学(仙台)
- ④ Hiroshi Kondoh、In-situ monitoring of surface chemical reaction with synchrotron-based core-level spectroscopies: Dispersive-NEXAFS and ambient-pressure XPS, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月20日、Convention Center (Honolulu, USA).
- ⑤ 近藤 寛、表面内殻分光によるin-situ触媒反応解析、分子科学研究所研究会、

2010年10月6日、分子科学研究所（岡崎）

- ⑥ 近藤 寛、放射光で見る表面化学反応、立命館大学 SR センターシンポジウム、2010年7月31日、立命館大学（草津）
- ⑦ Hiroshi Kondoh、Real time surface observation by ambient- pressure surface core-level spectroscopy、日本物理学会第65回年次大会、2010年3月21日、岡山大学（岡山）
- ⑧ 紋谷祐爾、阿部 仁、小宇佐友香、原田大雅、雨宮健太、近藤 寛、Ambient Pressure XPS 装置の製作、第27回PFシンポジウム、2010年3月10日、つくば国際会議場（つくば）
- ⑨ 近藤 寛、分子吸着系の放射光時間分解分光、物性研研究会 ー高輝度V S X光源が切り拓く先端分光と物性研究への展開ー 2009年7月24日、東京大学物性研究所（柏）
- ⑩ 近藤 寛、放射光軟 X 線で見える動的表面過程、岩澤コンファレンス、2009年5月30日、東京大学（東京）
- ⑪ 則武宏幸、近藤 寛、阿部 仁、幸田竜、坂野敦、長谷川誠、佐古恵理香、雨宮健太、中村徹、岩澤康裕、金単結晶表面へのチオフェンの吸着・開裂反応に関する研究、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学（船橋）
- ⑫ 原田大雅、阿部 仁、幸田竜、則武宏幸、坂野敦、藤森祐一、小宇佐友香、香西将吾、山中康寛、雨宮健太、岩澤康裕、近藤 寛、酸素雰囲気下で誘起されるAg(111)の吸着酸素ーNEXAFS による研究ー、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学（船橋）
- ⑬ 幸田竜、近藤 寛、阿部 仁、雨宮健太、大場隆之、坂野敦、岩澤康裕、Ambient Pressure NEXAFS 法によるギ酸の銅酸化膜エッチング効果についての研究、第4回放射光表面科学部会シンポジウム、2008年12月24日、北海道大学（札幌）
- ⑭ 坂野敦、近藤 寛、阿部 仁、幸田竜、Mathias Laurin、Bongjin S. Mun、雨宮健太、岩澤康裕、Ambient Pressure-XPS/NEXAFS による Pt・Pd での高圧 NO 反応性吸着、第4回放射光表面科学部会シンポジウム、2008年12月24日、北海道大学（札幌）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 寛 (KONDOH HIROSHI)

慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：80302800

(2) 研究分担者

阿部 仁 (ABE HITOSHI)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号：00509937

吉田 真明 (YOSHIDA MASAOKI)
慶應義塾大学・理工学部・助教
研究者番号：00582206

雨宮 健太 (AMEMIYA KENTA)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号：80313196

松田 巖 (MATSUDA IWAO)
東京大学・物性研究所・准教授
研究者番号：00343103

(3) 連携研究者

該当なし